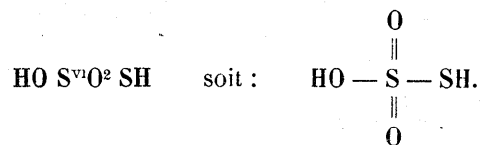


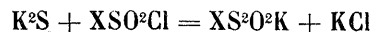
Note sur la constitution de l'acide hyposulfureux.

(Bulletins de l'Académie royale de Belgique, 2^e sér., t. XXXVI, n^o 8, pp. 196-205, 1873.)

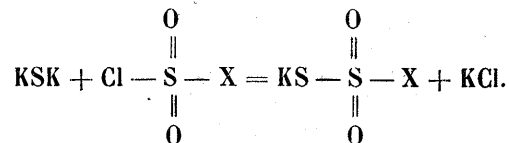
Parmi les différents modes de formation de l'acide hyposulfureux que compte la chimie minérale jusqu'aujourd'hui, il n'en est aucun qui jette quelque lumière sur sa constitution : c'est en vue d'élucider cette question que M. Blomstrand (*) a dirigé ses recherches vers la chimie organique et a étudié dans cette direction les acides polythioniques conjugués. Il a institué une réaction qui, interprétée par lui dans le sens de la doctrine de la variabilité de l'atonicité, assignait à l'acide hyposulfureux la constitution suivante :



La réaction qui a donné à M. Blomstrand cette manière de voir est l'action du chlorure du radical d'un acide sulfo-conjugué sur le monosulfure de potassium.

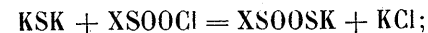


(X est un radical organique quelconque, le toluyle dans ce cas-ci), cette équation développée devient :



(*) *Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft zu Berlin*, 1870, p. 957.

On voit que M. Blomstrand admet l'existence d'un soufre hexatomique, ce qui lui permet de formuler l'acide hyposulfureux comme c'est indiqué. Abstraction faite de la doctrine de la variabilité de l'atonicité, qui ne compte du reste qu'un nombre très restreint d'adeptes, il reste comme fait que M. Blomstrand admet dans l'acide hyposulfureux les deux atomes de soufre en contact immédiat et, de plus, qu'à l'un d'eux vient se fixer un des atomes d'hydrogène nécessaires pour former l'acide. Sur ce point la manière de voir de ce chimiste est donc identique avec celle dont MM. Kekulé et Mendelejeff se représentent la constitution de cet acide, constitution que j'ai rappelée dans le travail que j'ai eu l'honneur de présenter dernièrement à l'Académie. Mais si, abandonnant complètement la doctrine de la variabilité de l'atonicité, on essaie d'interpréter la réaction de M. Blomstrand, on arrive à un tout autre résultat : en effet, admettant que la réaction s'effectue d'une façon nette, *comme l'affirme M. Blomstrand*, sans qu'il intervienne un changement de la place des atomes dans la molécule, on doit se la figurer ainsi :



dans ce cas, les deux atomes de soufre seraient séparés par les deux atomes d'oxygène et l'acide hyposulfureux ne pourrait être considéré comme le sulfacide du sulfide hydrique.

Désireux de savoir si cette contradiction était réelle ou apparente, j'ai répété la réaction de M. Blomstrand. Je me suis préparé à cet effet le chlorure du radical de l'acide sulfobenzoiique; le corps obtenu a distillé à 160° sans décomposition dans un milieu raréfié; l'indicateur du vide accusait une colonne de mercure de 0^m610; j'ai donc eu entre les mains un produit d'une grande pureté. Le monosulfure de potassium a été préparé par voie humide. J'ai ensuite fait réagir une molécule du chlorure sur une molécule de sulfure de potassium en solution aqueuse concentrée. La réaction est accompagnée d'un fort dégagement de chaleur ainsi que d'une *abondante précipitation de soufre*; ce dernier se redissout ensuite intégralement. Le liquide évaporé laisse cristalliser un corps qui devait être un sel d'un acide polythionique conjugué. Un dosage du soufre et du potassium

suffisait pour identifier le sel obtenu; ce dosage m'a donné les résultats suivants :

$$\begin{aligned} S &= 30.20 \% \\ K &= 18.31 \%; \end{aligned}$$

d'autre part, la composition centésimale en soufre et en potassium calculée pour $C^6H^5S^2O^2K^2$ est

$$\begin{aligned} S &= 30.18 \% \\ K &= 18.39 \%; \end{aligned}$$

le sel obtenu répondait donc à la formule $C^6H^5S^2O^2K$.

Ceci posé, il résulte du fait de la précipitation de soufre qui accompagne cette réaction que la formation de cet acide n'a pas lieu d'une manière simple, mais paraît plutôt être le résultat de deux réactions consécutives qui peuvent s'exprimer comme suit :



Il s'agissait de vérifier par l'expérience si cette hypothèse était exacte; à cet effet, j'ai recommencé les opérations en ayant soin de refroidir le vase dans lequel s'opérait la réaction afin de retarder la dissolution du soufre mis en liberté. Aussitôt après la dissolution du chlorure, j'ai décanté le liquide pour en séparer le soufre précipité; celui-ci a été lavé, séché et a brûlé sans laisser de résidu, ce qui écarte tout doute sur l'état de sa pureté. Le liquide décanté devait renfermer, d'après l'hypothèse énoncée plus haut, le sulfite conjugué de potassium; afin de m'en assurer, j'ai agité ce liquide avec de l'éther après l'avoir additionné de quelques gouttes d'acide chlorhydrique destiné à mettre l'acide en liberté; l'éther a laissé cristalliser après évaporation de longues aiguilles incolores dont le point de fusion a coïncidé exactement avec celui de $C^6H^5SO^2H$. Les prévisions énoncées plus haut s'étaient donc vérifiées.

Cependant cette manière d'opérer pouvait soulever une objection à laquelle il fallait répondre. En effet, le liquide décanté lors de la précipitation du soufre pouvait déjà renfermer de l'hyposulfite con-

jugué, puisqu'on ne peut pas admettre qu'il ne se soit pas dissous du soufre, si rapidement qu'on ait pu opérer, hyposulfite qui se décompose en acide sulfureux conjugué avec précipitation de soufre lors de l'addition de l'acide chlorhydrique (Blomstrand), et c'est cette portion que l'éther pourrait avoir dissous. On pourrait, il est vrai, avancer que la quantité de matière que l'éther avait dissoute était trop considérable pour qu'elle puisse provenir en totalité de cette action, mais une solution plus satisfaisante de la question a été donnée de la manière suivante : j'ai renversé le problème et je me suis assuré que le soufre mis à digérer dans $C^6H^5SO^2K$ se dissolvait dans ce sel et le transformait en hyposulfite.

Pour cela, je me suis préparé de l'acide sulfureux conjugué pur par l'action de l'amalgame de sodium sur le chlorure du radical de l'acide sulfobenzoïque d'après la méthode donnée par MM. Robert Otto et Henri Ostrop (*). L'acide ainsi obtenu a été saturé par une lessive de potasse caustique et le sel formé a été abandonné ensuite au bain-marie sur du soufre en fleur. Au bout de huit heures, le liquide présentait toutes les réactions de l'hyposulfite organique et je n'ai pu retrouver trace de sulfite. Toutefois la dissolution du soufre en fleur se fait lentement et nécessite une température de 60 à 70 degrés; bien plus facile est la dissolution du soufre obtenu par la décomposition d'un hyposulfite alcalin au moyen de l'acide chlorhydrique. Ce soufre, après avoir été parfaitement lavé, se dissout avec une facilité telle dans le sel qu'on peut suivre de l'œil les progrès de l'opération.

On doit conclure de ce qui précède que la formation des hyposulfites conjugués est le résultat de deux réactions consécutives, comme je l'ai fait remarquer plus haut. A ceci se rattache maintenant une question importante au point de vue de la structure des hyposulfites : du fait de la précipitation du soufre lors de l'action de $C^6H^5SO^2Cl$ sur K^2S on doit conclure que la constitution de cet acide ne permet pas au soufre de se placer dans la molécule comme l'équation chimique de la page 958 pourrait le faire croire. Le soufre abandonne la combinaison pendant la réaction pour y rentrer ensuite; où va-t-il? c'est, certes, là une question difficile à résoudre; cependant

(*) *Zeitschrift für Chemie*, 1866, p. 599.

il est fort probable qu'il ne rentre pas à l'endroit même d'où il a été expulsé, car on ne pourrait concevoir dans ce cas la cause de sa précipitation.

Il résulte de ce qui précède que l'action de $C^6H^5SO^2Cl$ sur KS^2 ne contribue pas plus que les réactions de la chimie minérale à dévoiler la constitution de l'acide hyposulfureux. De nouvelles réactions sont donc nécessaires et je me permets de prendre date pour les suivantes :

1° Action du pentachlorure de phosphore sur les hyposulfites conjugués. Cette réaction résoudra la question de savoir si dans les hyposulfites conjugués le métal est en combinaison directe ou non avec le soufre; en d'autres termes, si l'atome de soufre qui s'est précipité lors de la formation de ces sels a repris sa place première ou s'il en a pris une autre dans la molécule. J'ajouterai que j'ai déjà tenté cette réaction et que j'ai obtenu un liquide plus dense que l'eau et se décomposant dans une solution de potasse caustique pour donner naissance à un corps présentant toutes les propriétés de l'acide primitif. L'eau pure le décompose aussi, mais cette fois avec précipitation de soufre, ce qui pourrait avoir pour cause le peu de stabilité de l'acide libre qui doit se former dans ce cas. Il est donc probable que j'ai obtenu le chlorure des radicaux des hyposulfites conjugués; toutefois, ayant opéré sur des quantités de matière trop faibles, je n'ai pu purifier les produits de la réaction et le fait nécessite confirmation;

2° L'action du chlorure de soufre sur les mêmes sels;

3° L'action des chlorures de thionyle et de sulfuryle sur les mercaptates;

4° La réaction des chlorosulfates sur les sulfures des mêmes métaux et sur les mercaptates;

5° La réaction du pentasulfure de phosphore sur les sulfates;

6° L'action de l'iode sur les hyposulfites conjugués. Cette dernière réaction a également été tentée. Une solution de $C^6H^5S^2O^2K$ dans l'alcool *absolu* a été additionnée de la quantité d'iode nécessaire à la réaction. Je n'ai pu observer aucune action, mais en ajoutant ensuite de l'eau à l'alcool, la couleur de l'iode a rapidement disparu et le liquide, de neutre qu'il était, est devenu acide. L'iode paraît donc agir comme oxydant sur ces sels et non d'une façon analogue à son action sur les hyposulfites inorganiques qu'il transforme en tétrathionates.

Appendice à la note précédente.

Pendant l'exécution de ce travail, je me suis souvent trouvé dans le cas d'avoir à identifier les trois acides auxquels répondent les formules



Je n'ai trouvé nulle part les données nécessaires à cette analyse qualitative; je crois donc qu'il ne sera pas inutile de mentionner ici les réactions qui m'ont permis d'arriver au but que je m'étais proposé.

A. — Caractères distinctifs de l'acide sulfbenzoïque.

Cet acide se dissout facilement dans l'éther et dans l'alcool, moins facilement dans l'eau (*). Il se dissout de plus dans la benzine ainsi que dans le sulfure de carbone, d'où il cristallise très facilement en beaux cristaux.

La solution de cet acide rougit le tournesol pour le décolorer ensuite.

Le sel de potassium est déliquescent, très soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther. Il cristallise très difficilement en petites aiguilles.

Bouilli avec du sulfate de cuivre, il le réduit et forme avec lui un sel double de cuprosium et de potassium peu soluble dans l'eau froide, mais soluble dans l'eau chaude.

Le nitrate d'argent détermine un précipité blanc qui se redissout dans l'eau chaude d'où il cristallise par le refroidissement.

Le nitrate mercurieux donne un précipité blanc volumineux qui se dissout dans l'eau chaude.

L'acétate de plomb donne un précipité blanc.

Cet acide est un puissant agent de réduction; il réduit le bichro-

(*) D^r G. KALLE, *Ann. der Chemie*, t. CXIX, p. 153.

mate de potassium, le permanganate de potassium instantanément et précipite en bleu un mélange d'une solution de chlorure ferrique et d'une solution de ferricyanure de potassium.

B. — *Caractères distinctifs de l'acide hyposulfbenzoïque.*

L'acide libre obtenu en faisant passer un courant de sulfide hydrique dans de l'eau tenant en suspension le sel de plomb correspondant, est très instable; il se décompose peu à peu dans l'eau avec dépôt de soufre et se transforme en acide sulfobenzoïque. Il est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et le sulfure de carbone.

Le sel de potassium est très soluble dans l'eau et non déliquescent (différence d'avec $C^6H^5SO^2K$); il cristallise très facilement en longs prismes. Il est moins soluble dans l'alcool absolu d'où il cristallise aussi très bien, insoluble dans l'éther.

Bouilli avec du sulfate de cuivre, il donne naissance à un sel double de cuprosium et de potassium insoluble dans l'eau bouillante (différence d'avec le précédent).

Le chlorure mercurique donne un précipité blanc volumineux qui se dissout dans l'eau bouillante pour cristalliser pendant le refroidissement en magnifiques aiguilles soyeuses. Le sel ainsi obtenu est un sel double de mercure et de potassium.

Le nitrate mercurieux donne immédiatement un précipité noir de sulfure de mercure (réaction caractéristique).

L'acétate de plomb donne un précipité blanc soluble dans l'eau chaude.

Le nitrate d'argent donne un précipité blanc qui se dissout dans l'eau chaude et ne noircit que très difficilement à la lumière.

Le chlorure d'étain laisse déposer un précipité jaune après une longue ébullition avec ce sel.

Les sels de cet acide se décomposent lorsqu'on les traite par les acides chlorhydrique, nitrique ou sulfurique; ils ne réduisent pas le bichromate de potassium et ne précipitent pas en bleu un mélange des solutions de chlorure ferrique et de ferricyanure de potassium.

C. — *Caractères distinctifs de l'acide sulfobenzoïque.*

Les réactions données pour les deux acides précédents sont toutes négatives pour cet acide.

REMARQUE. — On voit par l'ensemble de ces réactions qu'il existe la plus grande analogie entre ces acides et leurs correspondants inorganiques; la propriété dont jouit l'acide sulfureux conjugué de pouvoir dissoudre du soufre et se transformer ainsi en acide hyposulfureux conjugué rend surtout cette analogie frappante.